### PATENT COOPERATION TF\_ATY

	From the INTERNATIONAL BUREAU	
PCT	To:	
1 01		
NOTIFICATION OF ELECTION	Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark	
(PCT Rule 61.2)	Office Office	
	Box PCT	
	Washington, D.C.20231 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE	
Date of mailing:	1	
21 October 1999 (21.10.99)	in its capacity as elected Office	
International application No.: PCT/EP98/05469	Applicant's or agent's file reference: 0050/048320	
international filing date:	Priority date:	
28 August 1998 (28.08.98)	08 September 1997 (08.09.97)	
Applicant:		
BRÖCKEL, Ulrich et al		
The designated Office is hereby notified of its election mad	0.	
The designated Office is hereby notified of its election mad	e.	
X in the demand filed with the International preliminar	y Examining Authority on:	
13 February 1	999 (13 02 99)	
10.00.00.7		
in a notice effecting later election filed with the Interi	national Bureau on:	
2. The election X was		
was not		
made before the expiration of 19 months from the priority	date or, where Rule 32 applies, within the time limit under	
Rule 32.2(b).		
T	Authorized officer:	
The International Bureau of WIPO  34, chemin des Colombettes		
1211 Geneva 20, Switzerland	J. Zahra	
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38	

# TORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTU



(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A23K 3/03, A23L 3/3508, A23B 4/12, 4/023

**A1** 

WO 99/12432 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

18. März 1999 (18.03.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/05469

(22) Internationales Anmeldedatum: 28. August 1998 (28.08.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 39 319.5

8. September 1997 (08.09.97) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRÖCKEL, Ulrich [DE/DE]; Marcignystrasse 11, D-67251 Freinsheim (DE). KAESLER, Bruno [DE/DE]; Magdeburger Strasse 72, D-67071 Ludwigshafen (DE). GAUS, Günter [DE/DE]; Altrheinstrasse 5b, D-68647 Biblis (DE). MEYER, Joachim [DE/DE]; Kalmitstrasse 4, D-67133 Maxdorf (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CZ, HU, NO, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

48320 020323

(54) Title: IMPREGNATED SALTS, A METHOD FOR PRODUCING SAID SALTS, AND THE USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: GETRÄNKTE SALZE, EIN VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

#### (57) Abstract

The invention relates to impregnated salts, containing at least one salt of one or several organic carboxylic acids in which 0.5 to 30 wt. % of at least one organic carboxylic acid has been incorporated in relation to the carboxylic acid salt. The invention also relates to preservatives containing an impregnated salt and optionally, at least one carrier substance and/or formulation auxiliary agents. Said preservatives can be covered with a covering agent and/or a powdering agent. Finally, the invention relates to a method for producing the impregnated salts and the preservatives, and to the use of said salts and preservatives for treating foodstuffs and animal food, and for silage or for treating leather.

### (57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft getränkte Salze, enthaltend mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer Carbonsäuren, in das 0.5 bis 30 Gew.-% mindetens einer organischen Carbonsäure bezogen auf das Carbonsäuresalz eingelagert wurde. Konservierungsstoffe enthaltend ein getränktes Salz une gegebenenfalls mindestens einen Trägerstoff und/oder Formulierungshilfsstoffe, wobei die Konservierungsstoffe mit einem Abdeckmittel und/oder einem Puderungsmittel überzogen sein können. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der getränkten Salze und der Konservierungsstoffe, sowie die Verwendung der Salze und Konservierungsstoffe zur Behandlung von Lebens- und Futtermitteln, zur Anwendung in Silagen oder zur Lederbehandlung.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss den PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
вв	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ВJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	1T	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 99/12432



Getränkte Salze, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

#### 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft getränkte Salze, enthaltend mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer Carbonsäuren, in das 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens einer organischen Carbonsäure 10 bezogen auf das Carbonsäuresalz eingelagert wurde. Konservierungsstoffe enthaltend ein getränktes Salz und gegebenenfalls mindestens einen Trägerstoff und/oder Formulierungshilfsstoffe, wobei die Konservierungsstoffe mit einem Abdeckmittel und/oder einem Puderungsmittel überzogen sein können.

15

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der getränkten Salze und der Konservierungsstoffe, sowie die Verwendung der Salze und Konservierungsstoffe zur Behandlung von Lebens- und Futtermitteln, sowie zur Anwendung in Silagen.

20

Kurzkettige organische Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure finden in der Ansäuerung und Konservierung von Lebens- und Futtermitteln Anwendung. Nachteile dieser Säuren sind beispielsweise ihr flüssiger Aggregatzustand bei Raumtemperatur,

25 der aus dem niedrigen Dampfdruck resultierende scharfe, stechende Geruch und ihre Korrosivität.

Ferner sind die flüssigen organischen Säuren in konzentrierter Form nur durch erheblichen technischen Aufwand beispielsweise 30 in Futtermittel einzuarbeiten.

Aus der DE 28 33 727 A1 ist ein teilchenförmiges, fungizid wirkendes Material bekannt, das Propionsäure und ein Trägermaterial enthält. Mit diesem Material soll auch bei mehrtägiger 35 Inkubationsdauer die Zahl der Schimmelkolonien bei gelagerten landwirtschaftlichen Ernteprodukten nicht ansteigen. Es hat sich aber gezeigt, daß derartiges Material selbst nicht lagerstabil ist (Säureverlust) und die Höchstmenge an Propionsäure, die aufgebracht werden kann, stark vom verwendeten Trägermaterial 40 abhängt. Zudem treten mit diesem Material durch Verflüchtigung der Propionsäure unangenehme Gerüche auf.

Aus EP-A-0 590 856 und EP-A-0 608 975 sind Mischungen aus festen Carbonsäuresalzen und festen Carbonsäuren mit einem geringeren 45 pKs-Wert als die Carbonsäure in den vorgelegten, verwendeten Salzen bekannt. Durch Lösen dieser Mischung in Wasser werden die Carbonsäuren aus den Salzen in einer Verdrängungsreaktion durch

WO 99/12432

die Carbonsäure mit dem niedrigeren pKs-Wert freigesetzt. Vorteilhafterweise sind die entstehenden neuen Salze mit der Carbonsäure mit dem niedrigeren pKs-Wert wasserunlöslich und fallen in der Lösung aus. Von Nachteil bei diesen Mischungen ist, daß immer 5 verschiedene Carbonsäuren mit unterschiedlichen pKs-Werten für die Herstellung der Konservierungsmittel verwendet werden müssen. Um sicherzustellen, daß aus den vorgelegten Carbonsäuresalzen die Carbonsäuren (beispielsweise aus CaPropionat) bei Lösung in Wasser vollständig freigesetzt werden, müssen die Carbonsäuren 10 mit den niedrigeren pKs-Wert (beispielsweise Maleinsäure) mindestens in äquimolaren Mengen bezogen auf die in den Säuren vorhandenen Carboxylgruppen zugesetzt werden. Dadurch ist der Wirkstoffgehalt der einzelnen Carbonsäure limitiert. Werden bei dieser Freisetzung unlösliche Carbonsäuresalze gebildet, so 15 müssen diese darüberhinaus in einer anschließenden Reaktion abgetrennt werden.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue Mittel zur Behandlung von Lebens- und Futtermitteln zur Verfügung zu stellen, die die oben genannten Nachteile nicht aufweisen und vom Anwender leicht und ohne Probleme unter die zu behandelnden Lebens- und Futtermittel gemischt werden können. Dabei stand die Herstellung in Form eines "festen Mittels" mit einem möglichst hohen Wirkstoffgehalt, das keine oder nur eine sehr geringe 25 Geruchsentwicklung zeigt, im Vordergrund. Das feste Endprodukt sollte gute Lager-, Fließ- und Verarbeitungseigenschaften aufweisen.

Diese Aufgabe wurde durch die erfindungsgemäßen getränkten Salze, 30 enthaltend mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer Carbonsäuren, das mit 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens einer flüssigen Carbonsäure bezogen auf das Carbonsäuresalz getränkt wurde, gelöst.

35 Die Erfindung betrifft außerdem Konservierungsstoffe, enthaltend ein getränktes Salz der oben genannten Zusammensetzung. Zusätzlich können die Konservierungsstoffe vorteilhafterweise mindestens einen Trägerstoff und/oder Formulierungshilfsstoff enthalten und gegebenenfalls mit einem Abdeckmittel und/oder Puderungsmittel überzogen sein.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der getränkten Salze, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein Salz einer Carbonsäure oder eines Carbonsäuregemisches mit 45 mindestens einer flüssigen Carbonsäure bis zu einer Konzentration von 30 Gew.-% bezogen auf das Carbonsäuresalz getränkt wurde.

Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung von Konservierungsstoffen, enthaltend ein getränktes Salz der oben genannten Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß man getränkte Salze, enthaltend mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer 5 Carbonsäuren, das mit 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens einer flüssigen Carbonsäure getränkt wurde, gegebenenfalls mit mindestens einem Trägerstoff und/oder mindestens einem Formulierungshilfsstoff vermischt und ohne oder unter Zugabe eines oder mehreren Bindemitteln agglomeriert und anschließend die Konservierungs-10 stoffe vorteilhafterweise mit einem Abdeckmittel, das bei Raumtemperatur (23°C) erstarrt, versieht, wobei das Abdeckmittel in solchem Maße zugegeben wird, daß die entstehenden Konservierungsstoffe gecoatet werden und gegebenenfalls eine weitere Odorierung durch beispielsweise die Zugabe von Riechstoffen erfolgt. Die so 15 hergestellten Konservierungsstoffe können zur Verbesserung der Rieselfähigkeit der Konservierungsstoffe zusätzlich noch vorteilhaft mit einem feindispersen Pudermittel überzogen werden.

Die erfindungsgemäßen getränkten Salze oder Konservierungsstoffe

20 haben den Vorteil, daß eine Reduzierung des stark stechenden
Säuregeruchs erreicht wird. Die getränkten Salze enthalten vorteilhafterweise einen Wirkstoffgehalt von 68 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 73 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 72 Gew.-%,
als Summe bezogen auf die Gesamtcarbonsäuremenge der im Salz ent25 haltenen und der zugesetzten Carbonsäure. Sowohl die erfindungsgemäßen getränkten Salze als auch die Konservierungsstoffe geben
den Säureanteil gut und schnell aus dem Feststoff ab und besitzen
eine gute Lager-, Fließ- und Verarbeitungseigenschaft.

30 Unter "flüssigen organischen Säuren", die zur Tränkung der Carbonsäuresalze geeignet sind, werden Säuren oder Säuregemische verstanden, die bei den Verarbeitungstemperaturen, vorzugsweise bis zu einer Temperatur von 40°C oder darunter, flüssig sind oder flüssig werden.

35

Vorteilhafterweise werden organische C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Mono- und/oder Di-Carbonsäuren und die Salze dieser C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Mono- und/oder Di-Carbonsäuren zur Herstellung der getränkten Salze oder zur Herstellung der Konservierungsstoffe verwendet. Als Salze sind die Alkali-, 40 Erdalkali- oder Ammoniumsalze geeignet. Bevorzugt werden Säuren wie Ameisen-, Essig- und/oder Propionsäure bzw. deren Ammonium-, Calcium-, Lithium-, Natrium-, Magnesium- und/oder Kaliumsalze verwendet. Vorteilhaft werden die Calcium-, Natrium- oder Ammoniumsalze verwendet. Prinzipiell sind aber auch andere Säuren 45 wie beispielsweise Aminosäuren, Hydroxycarbonsäuren, Oxosäuren oder Mineralsäuren wie HCL oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und deren Salze geeignet,

wobei Mineralsäuren weniger bevorzugt sind. Es können einzelne

Salze oder die Gemische unterschiedlicher Salze einer Carbonsäure oder mehrerer Carbonsäuren, die mit einer oder mehreren Säuren zur Herstellung der getränkten Salze getränkt wurden, verwendet werden. Vorteilhafterweise bestehen die getränkten Salze aus den

- 5 Salzen einer Carbonsäure, die mit der gleichen Carbonsäure getränkt wurde. Bevorzugt bestehen die getränkten Salze aus dem Salz einer Carbonsäure, das mit der gleichen Carbonsäure getränkt wurde. Besonders bevorzugt sind Salze der Ameisensäure und/oder Propionsäure, die mit Ameisensäure und/oder Propionsäure in mög-
- 10 lichst konzentrierter Form getränkt wurden, beispielsweise mit 99%iger Ameisensäure. Ganz besonders bevorzugt werden getränkte Salze, die aus den Salzen der Ameisensäure und Ameisensäure hergestellt wurden.
- 15 Die erfindungsgemäßen getränkten Salze zeigen in der Röntgenstrukturanalyse gegenüber normalen Carbonsäuresalzen eine weitere Bande.
- Die getränkten Salze können zur Verbesserung der Handhabbarkeit 20 vorteilhafterweise mit weiteren Stoffen beispielsweise mit einem Träger abgemischt werden und/oder mit einem Puderungsmittel abgepudert werden.
- Unter dem Begriff "Tränken" ist zu verstehen, daß mindestens eine 25 bei 40 °C oder oder unter dieser Temperatur flüssige Carbonsäure auf das vorgelegte oder die vorgelegten festen Carbonsäuresalze aufgebracht wird, so daß die flüssige Carbonsäure bzw. Carbonsäuren in die oder in den Salzkristall eindringt. Dies geschieht in der Regel unter leichter Erwärmung. Für das Tränken wird minde-
- 30 stens eine organische Carbonsäure mit bis zu 30 Gew.-% (= 30 Gewichtsanteilen) bezogen auf das Carbonsäure- bzw. die Carbonsäuresalze auf das Salz oder die Salze aufgebracht, bevorzugt wird die Carbonsäure bzw. die Carbonsäuren in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 25 Gew.-%, ganze beson-
- 35 ders bevorzugt von 15 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Salzkomponente aufgebracht, so daß als Reaktionsprodukt eine Festsubstanz entsteht. Über 30 Gew.-% Säureanteil beginnen die Salzkristalle zu verkleben; zum Teil liegt neben den getränkten Salzen unter diesen Bedingungen freie Carbonsäure vor. Durch Zumischen eines
- 40 Trennmittel können diese verklebten Kristalle voneinander getrennt werden und die freie Carbonsäure durch das Trennmittel aufgenommen werden. Über 35 Gew.-% Säureanteil verkleben die Reaktionsprodukte so stark, das sich eine pastenartige Struktur infolge der freien Carbonsäure ergibt. Diese pastenartige Struktur
- 45 turen können beispielsweise in einem weiteren Arbeitsschritt durch Zugabe eines Trennmittels und Bearbeitung in beispielsweise einem Mischer zu einem Granulat verarbeitet werden. Da bei der

Zugabe über 30 Gew.-% freier Säure weitere Arbeitsschritte sowie größere Mengen eines Trennmittels erforderlich sind, sind diese Ausführungsformen aus wirtschaftlichen Gründen weniger bevorzugt. Prinzipiell können jedoch zur Verbesserung der Fließfähigkeit der 5 getränkten Salze auch unterhalb von 30 Gew.-% Carbonsäure geringe Mengen eines Trennmittels zugegeben werden. Geeignete vorteilhafte Trennmittel sind beispielsweise Sipernate, Aerosile und/oder Tixosile.

10 Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der getränkten Salze wird also mindestens ein Salz einer Carbonsäure oder eines Carbonsäuregemisches mit mindestens einer bei 40°C oder unter dieser Temperatur flüssigen Carbonsäure bis zu einer Konzentration von 30 Gew.-% bezogen auf das vorgelegte Carbonsäure15 salz bzw. die vorgelegten Carbonsäuresalze getränkt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der getränkten Salze kann auch mindestens eine Carbonsäure vorgelegt werden und mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischen Carbonsäuren 20 zugegeben werden. Diese Art der Herstellung ist gegenüber der Vorlage des oder der Salze ungünstiger, so daß unter diesen Bedingungen beispielsweise bei der Herstellung in einem Mischer ein erhöhter Energieeintrag notwendig ist.

25 Vorteilhafterweise wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von getränkten Salzen bei einer Temperatur durchgeführt, die durch den Erstarrungspunkt der verwendeten Carbonsäure festgelegt wird. Das Verfahren wird in einem Temperaturbereich von 0 bis 60 °C, bevorzugt von 15 bis 50 °C, besonders bevorzugt von 30 20 bis 40 °C durchgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Salz noch ein Abdeckungsmittel und/oder Puderungsmittel auf der Kristalloberfläche auf. Die Kristallgröße der getränkten Salze 35 liegt vorzugsweise in einem Bereich unterhalb 2,5 mm, bevorzugt zwischen 10 µm und 2000 µm, ganz besonders bevorzugt zwischen 300 µm und 1500 µm.

Unter den erfindungsgemäßen Konservierungsstoffen sind Konser40 vierungsstoffe, enthaltend getränkte Salze, enthaltend mindestens
ein Salz einer oder mehrerer organischer Carbonsäure, die mit
mindestens einer flüssigen Carbonsäure getränkt wurden, zu verstehen. Diese getränkten Salze können in den Konservierungsstoffen mit einem oder mehreren Trägerstoffen und/oder Formu45 lierungshilfsstoffen vermischt sein. Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Konservierungsstoffe kann diese

Mischung ohne oder unter Zugabe von Bindemittel agglomeriert

WO 99/12432

werden. Auf diese Konservierungsstoffe kann anschließen noch ein bei 20°C wasserlösliches oder wasserquellbares Abdeckmittel und/oder ein feindisperses Pudermittel aufgetragen werden, so daß die erfindungsgemäßen Konservierungsstoffe eine Hülle aus einem 5 Abdeckmittel und/oder Pudermittel besitzen.

Als Träger können poröse, organische oder anorganische Trägermaterialien eingesetzt werden, deren Partikelgrößen zwischen 1  $\mu$ m und 1.000  $\mu$ m, vorzugsweise zwischen 5  $\mu$ m und 100  $\mu$ m liegen.

10

Für die Herstellung von derart rieselfähigen geruchsreduzierten Agglomeraten sind prinzipiell alle bekannten organischen bzw. anorganischen porös Träger geeignet, sofern sie säurebeständig sind. Beispiele sind Getreidekleien, Perlit, Tonmaterialien,

- 15 Silicate und Kieselsäuren, wobei den anorganischen Trägern der Vorzug zu geben ist, da deren Stoffeigenschaften besser kontrolliert werden können.
- Verwendbare weitere Träger sind beispielsweise Diatomeenerde,

  20 zerstoßener Sand, Ton, Nylonpulver, unlösliche Metalloxide oder
  unlösliche Metallsalze, Aerosil, Korund, gemahlenes Glas, Granit,
  Quarz oder Flint, Aluminiumphosphat, Kaolin, Bentonit, Zeolite,
  Calciumsilicat, Talkum, Titanoxid, Aktivkohle oder Knochenmehl.
- 25 Als Träger werden bevorzugt Getreidekleien, Silikate, Perlit oder Kieselsäuren in Anteilen zwischen 10 Gew.-% und 70 Gew.-%, vorzugsweise mit 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des getränkten Salzes, verwendet.
- 30 Als Bindemittel im erfindungsgemäßen Verfahren kommt Wasser und/oder synthetische oder natürliche Polymere beispielsweise Albumin, Casein, Sojaprotein, Stärke, synthetische Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxymethyl-, Hydroxyethyl- und/oder -propylcellulose, Polyethylen-
- 35 glykol, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine, Carrageen, Chitosan, Dextrin, Alginate, Agar-Agar, Gummi Arabicum, Traganth, Polyvinylalkohole oder Guar Gum oder deren Mischungen in Frage.
- 40 Als Abdeckmittel können wasserlösliche Polymere wie synthetische oder natürliche Polymere beispielsweise Gelatine, Carrageen, Alginate oder Polyvinylpyrrolidon, organische Säuren, deren Salze oder niedrig schmelzende anorganische Salze verwendet werden.
- 45 Als Abdeckmittel werden bevorzugt Polyethylenglykole, Polyvinyl-pyrrolidone oder organische Säuren und deren Salze von  $C_3$  bis  $C_{14}$ , vorzugsweise  $C_3$  bis  $C_6$ , insbesondere Zitronensäure, Fumarsäure,

7

Bernsteinsäure, Adipinsäure, Benzoesäure und deren Salze oder Aminosäuren und deren Salze, verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Ver5 fahrens zur Herstellung der Konservierungsstoffe wird das Carbonsäuresalz in einem Mischer vorgelegt, mit der organischen Säure
getränkt gegebenenfalls ein Träger zugemischt und anschließend
mit dem Abdeckmittel in Gegenwart oder Abwesenheit eines Bindemittels agglomeriert und gecoatet.

10

Die getränkten Salze und/oder Trägerstoffpartikel werden mit dem Abdeckmittel gemischt, wobei das Abdeckmittel in der Regel aus einer hochkonzentrierten Lösung oder Schmelze von wasserlöslichen oder wasserquellbaren Substanzen besteht, die bei Raumtemperatur 15 (23°C) erstarren. Dieses Abdeckmittel wird bevorzugt im erwärmten Zustand auf die getränkten Salz- und/oder Trägerstoffpartikel aufgebracht und mit diesen gemischt. Dabei erstarrt das Abdeckmittel auf der Oberfläche der getränkten Salze und/oder Trägerpartikel. Durch geeignete Betriebsparameter des Mischers kommt es zur Agglomeration verschiedener Partikeln zu größeren Granulaten.

Die Größe der Granulate kann durch Verfahrensparameter beispielsweise beim Mischen oder bei der Wirbelbettgranulation, wie auch durch die Bindemittelmenge und -art oder auch durch nachherige 25 Siebung oder Mahlung eingestellt werden. Die Granulate haben bevorzugt einen mittleren Durchmesser kleiner 3 mm, insbesondere von 0,3-1,3 mm. Gegebenenfalls kann im Abdeckmittel, das zum Coaten und Agglomerieren dient, restliches Wasser vorhanden sein. Nach dem Agglomerationsvorgang oder direkt nach Herstellung der 30 getränkten Salze kann restliches Wasser durch einen Abpuderungsvorgang mit einem trockenen und feindispersen Puderungsmittel gebunden werden. Durch diesen Abpuderungsvorgang läßt sich auch ein späteres Verkleben der Agglomerate oder getränkten Salze verhindern und zusätzlich z.B. das Salz der verwendeten organischen 35 Säure (z.B. Natrium- oder Calciumformiat oder -propionat) auf das Agglomerat oder die Salze aufbringen. Ferner kann beim Abpuderungsschritt gegebenenfalls ein Riech- oder Geschmacksstoff beigesetzt werden, wie z.B. Vanillin, Tecuaroma, Citral oder Fructin, wodurch eine zusätzliche geruchsüberdeckende und z.B. 40 die Tierfutteraufnahme attraktivierende Wirkung erzielbar wird.

Bevorzugt eingesetzte Abdeckmittel wie Bindeflüssigkeiten sind wasserlösliche oder wasserquellbare Substanzen, die bei Raumtemperatur erstarren. Dadurch kann auf einen nachfolgenden Trocktungsschritt verzichtet werden, bei dem neben einem Lösungsmittel

WO 99/12432

30

oder dem zusätzlichen Wasser auch z.T. die organische Säure ausdampfen würde.

Besonders geeignete Abdeckmittel für den Agglomerationsprozeß und 5 das Coaten sind solche, die eine Erweichungstemperatur von über 30°C, vorzugsweise über 60°C aufweisen, um eine Verformung der Agglomerate bei höherer Lagertemperatur zu verhindern. Bevorzugt sind solche Abdeckmittel anzuwenden, die darüberhinaus der pH-Wert absenkenden Wirkung der adsorbierten organischen Säure nicht entgegenwirken oder diese gegebenenfalls noch unterstützen oder verstärken.

erhitzte Zuckerlösungen oder Alkali/Erdalkali/-Formiat/-Acetat/15 Propionatlösungen. Durch den abschließenden Bepuderungsschritt
kann deren Restwassergehalt aufgenommen werden. Niedrig schmelzende Polyethylenglykole wie z.B. PEG 4000, Schmelzen der
Zitronensäure, der Adipinsäure, Fumarsäure oder Benzoesäure bzw.
deren Salze, hochkonzentrierten Lösungen von Aminosäuren oder

Als Abdeckmittel eignen sich beispielsweise hochkonzentrierte,

- 20 Mischungen dieser Säuren eignen sich bevorzugt als Bindeflüssigkeiten. Man verwendet 0,5 bis 80 % Bindeflüssigkeit, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt jedoch 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Granulats.
- 25 Geeignete Puderungsmittel sind neben den porösen Trägermaterialien selbst feindisperse, gemahlene organische Säuren
  oder deren Salze, z.B. Na-Formiat, sowie anorganische Salze,
  Sipernate, Tixosile oder Aerosile. Von den Bepuderungsmitteln
  werden < 10 %, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 Gew.-% zugegeben.

Im allgemeinen wird mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer Säuren in einem Mischer z.B. einem Eirich-Mischer vorgelegt und bei geringen Energieeinträgen mit mindestens einer organischen Säure getränkt. Man kann jedoch auch so verfahren,

35 daß die Flüssigkeit im Mischer vorgelegt wird und die Salze der Carbonsäuren zudosiert werden. In diesem Fall muß mit höheren Energieeinträgen gearbeitet werden.

Darauf zu achten ist, eine gleichmäßige Tränkung sicherzustellen 40 und lokale Überfeuchtungen, die zur Klumpenbildung führen, zu vermeiden. Nach erfolgter Tränkung liegt im Mischer ein rieselfähiges Carbonsäuresalz in Form von festen Kristallen vor. Die Viskosität der anschließend gegebenenfalls zudosierten Bindemittelflüssigkeit sollte durch eine entsprechende Temperaturwahl

45 so eingestellt werden, daß sie unterhalb von 1.000 mPas, bevorzugt im Bereich < 100 mPas liegt, um bei der Verdüsung eine feine Tropfengrößenverteilung zu erreichen. Bedingt durch den Tempera-

WO 99/12432 PCT/EP98/05469

9

turunterschied zwischen erwärmter Bindeflüssigkeit und kühleren getränktem Salz erstarren bei dieser bevorzugten Ausführungsform die Bindeflüssigkeitstropfen anfänglich schnell. Im weiteren Verlauf des Agglomerationsprozesses steigt die Temperatur der 5 Schüttung durch den mechanischen und den thermischen Energieeintrag je nach Art der Bindeflüssigkeit um 10 bis 30°C an. Auf den bereits gebildeten Agglomeraten lagern sich weitere Bindeflüssigkeitstropfen an, die zum Teil miteinander koalisieren. Der Energieeintrag steigt während der Agglomeration an.

10

Abschließend kann mit dem Bepuderungsmittel, wie oben dargestellt, zusätzlich ein Odorierungsmittel zugegeben werden. Hierfür eignen sich prinzipiell eine Vielzahl von Riech- und Geschmacksstoffen, die je nach späterer Verwendung des Agglomerats ausgewählt werden können. Der Anteil dieser Riechstoffe kann < 1 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Granulat, betragen. Die so erzeugten Agglomerate sind staubarm, geruchsreduziert und ihr organischer Säureanteil ist leicht wasserlöslich.

20

Die erfindungsgemäßen getränkten Salze und/oder Konservierungsstoffe eignen sich zur Säurebehandlung oder zur Konservierung von Lebens- und Futtermitteln, zur Anwendung in Silagen oder zur Lederbehandlung. Unter Lebens- und Futtermittel sind insbesondere zu verstehen Gras, landwirtschaftliche Nutzpflanzen und/oder gemischte Tiernahrung und die zu ihrer Herstellung verwendeten Materialien wie Heu, Gerste, Weizen, Hafer, Roggen, Mais, Reis, Sojabohnen, Zuckerrohrrückstände, Zuckerrohr, Rapssamen, Erdnüsse, Sonnenblumensamen, Buchweizenspreu, Silage, Feuchtgetreide, Hülsen- oder Körnerfrüchte, aber auch Milchaustausch-, Flüssig-, Misch- und Mineralfutter, Fischsilagen oder Fisch-, Fleisch- oder Knochemmehl.

Die erfindungsgemäßen Konservierungsstoffe können noch andere 35 Additive enthalten, wie z.B. Mineralien, Vitamine, Antibiotika oder Protein-Zusatzstoffe. Insbesondere können in den Konservierungsstoffen weitere Zusätze mit fungizider oder bakterizider Eigenschaft wie Formalin, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure, Sorbinsäure oder Bisulfite enthalten sein.

40

Die erfindungsgemäßen getränkten Salze und/oder Konservierungsstoffe werden dem zu konservierenden Gut vorteilhafterweise in einer Menge von jeweils 0,1 kg bis 25 kg, bevorzugt von 0,5 kg bis 20 kg, besonders bevorzugt von 5 bis 15 kg pro Tonne Kon-45 servierungsgut zu gesetzt. Beispiele

(Gehalt der eingesetzten Ameisensäure = 99 %/Propionsäure = 99 %)

#### 5 A. Ameisensäure

Beispiel 1

In einem Haushaltsmischer (Fa. Braun) wurden 100 g Na-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Ameisensäure versetzt. Die Säure wurde unter leichtem Temperaturanstieg von 22°C auf 40°C aufgenommen. Das entstandene Produkt (= getränktes Salz) war rieselfähig und geruchsfrei.

### 15 Beispiel 2

In einem Haushaltsmischer wurden 100 g Ca-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Ameisensäure versetzt. Das entstandene Produkt hatte einen leicht stechenden Geruch nach Ameisensäure und zeigte ein kohäsives Verhalten, das heißt das entstandene getränkte Salz war leicht feucht und nicht gut rieselfähig.

Beispiel 3

25

30

20

In einem Haushaltsmischer wurden 100 g K-Formiat vorgelegt und mit 10 Gew.-% Ameisensäure versetzt. Die Säure wurde unter leichtem Temperaturanstieg von 23°C auf 45°C aufgenommen. Das getränkte Salz hatte einen leicht stechenden Geruch und zeigte eine leichte Neigung zur Granulation.

### B. Propionsaure

Beispiel 4

35

45

In einem Haushaltsmischer wurden 100 g Fumarsäure vorgelegt und mit 15 Gew.-% Propionsäure versetzt. Das Produkt war stark kohäsiv und hatte einen intensiven Geruch.

### 40 Beispiel 5

Analog den vorherigen Beispielen wurden in einem Haushaltsmischer 100 g Na-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Propionsäure versetzt. Das Produkt ist stark kohäsiv und hat einen intensiven Geruch.

5

Beispiel 6

Zu 100 g in einem Haushaltsmischer vorgelegten Ca-Formiat wurden 15 Gew.-% Propionsäure gegeben. Die Säure wurde unter leichtem Temperaturanstieg aufgenommen. Das Produkt hatte einen intensiven Geruch und zeigte ein kohäsives Verhalten.

Beispiel 7

- In einem Haushaltsmischer wurden zu 100 g vorgelegtem Ca-Propionat 15 Gew.-% Propionsäure gegeben. Die Säure wurde wieder unter Temperaturanstieg von 23°C auf 29°C aufgenommen. Das Produkt ist rieselfähig und hat einen intensiven Geruch.
- 15 C. Herstellung der Konservierungsstoffe

Beispiel 8

In einem Eirich-Mischer (RO2) wurden 1000 g Na-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Ameisensäure getränkt. Zu 1.000 g dieser Mischung werden als Bindeflüssigkeit 200 g Na-Formiat-Schmelze bei 80°C aus einem beheizten Vorlagebehälter über eine Zweistoffdüse in den Mischraum eingedüst. Die entstandenen Agglomerate werden mit 44 g Sipernat® (= hochdisperse Kieselsäure, Fa. Degussa) abgepudert. Das entstandene Produkt ist rieselfähig und geruchsfrei.

Beispiel 9

- In einem Eirich-Mischer wurden 1000 g Na-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Ameisensäure getränkt. Zum Agglomerieren und Coaten werden als Bindeflüssigkeit 180 g einer konzentrierten Traubenzuckerlösung bei 80°C aus einem beheizten Vorlagebehälter über eine Zweistoffdüse in den Mischraum eingedüst. Die entstandenen Agglomerate werden mit 45 g Sipernat<sup>®</sup> und 12 g Citral abgepudert. Der Säuregehalt liegt dann bei 59,5 %. Die entstandenen Agglomerate sind gut rieselfähig.
- 40 Beispiel 10

Analog zu Beispiel 9 wurden im Eirich-Mischer 500 g Na-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Ameisensäure getränkt. Anschließend wurden 500 g Perlit zugegeben. Als Bindeflüssigkeit werden 260 g Zitronensäureschmelze bei 170°C aus einem beheizten Vorlagebehälter über eine Zweistoffdüse in den Mischraum eingedüst. Die entstandenen Agglomerate werden 5

mit 44 g Sipernat<sup>®</sup> und 8 g Vanillin abgepudert. Der Gesamtsäuregehalt liegt bei 29,7 %. Die entstandenen Konservierungsstoffe sind gut rieselfähig und geruchsfrei. Analog zu den Beispielen 8 bis 10 ließen sich auch die in den Beispielen 1 bis 7 beschriebenen getränkten Salze in rieselfähige, geruchsreduzierte oder geruchsfreie Konservierungsstoffe überführen.

Die folgenden Beispiele 11 bis 14 zeigen beispielhaft Lager-10 stabilitätstests für ein getränktes Salz (NaFormiat mit 20 Gew.-% Ameisensäure getränkt), das mit verschiedenen Abdeckmittel und/oder Pudermittel behandelt wurde (siehe Tabelle 1). Teilmengen der getränkten Salze wurde in einem Taumelmischer gegeben und 10 min unter Zugabe der Additive (siehe Tabelle 1) weiter gemischt. Anschließend wurde ein 15 Stahlgefäß (Durchmesser ca. 40 mm) mit den Produkten bis 15 -20 mm unterhalb des Gefäßrandes gefüllt und in einem Trockenschrank bei 35°C unter Last (simuliert mit einem Metallstempel) gelagert, wobei die Last einer simulierten Lagerung 20 unter üblichen Lagerungsbedingungen entspricht, und zu den angegebenen Zeiten getestet. Aufgrund des geringen Durchmessers des Testgefäßes und der Lagerung unter Druck ist es für die Ermittlung ob ein Produkt frei fließend ist oder nicht erforderlich, daß man an das Gefäß klopft. Die im Ausflußtest verwendeten Bezeichnungen, die die ermittelten 25 Ergebnis der Versuche wiedergeben, haben die folgende Bedeutung: 1x leicht klopfen, 2x leicht klopfen und 1x klopfen = Produkt frei fließend 30 3x klopfen = Produkt zeigt Verbackungen, ist jedoch im wesentlichen frei fließend 4x klopfen, 5x klopfen und >5x klopfen = Produkt ist verbacken und im wesentlichen nicht mehr frei fließen

35

40

13

Tabelle 1: Lagerstabilität der getränkten Salze

_	Bei- spiel	Lagerzeit in Tagen	Additiv	Ausflußtest	Bemerkungen
5			1% FK500LS <sup>1</sup>	1x klopfen	leicht verbacken, locker
			2% FK500LS	1x klopfen	keine Verbackung
10			4% FK500LS	1x leicht klopfen	keine Verbackung
10	11	7 d	1% Sip.50S <sup>2</sup>	2x leicht klopfen	verbacken
			2% Sip.50S	1x leicht klopfen	keine Verbackung, staubt
15			4% Sip.50S	1x leicht klopfen	keine Verbackung, staubt
			1% Aero- sil200 <sup>3</sup>	3x klopfen	verbacken
			2% Aero- sil200	2x klopfen	leicht verbacken
20			3% Aero- sil200	1x klopfen	keine Verbackung
			4% Aero- sil200	-	
25	12	12 14 d	5% Aero- sil200	2x klopfen	keine Verbackung, staubend
			2% Aero- sil200 + 2% D174	2x klopfen	keine Verbackung, stark staubend
30			2% D17	1x klopfen	leichte Ver- backung, staubend
		5% D17	1x klopfen	keine Verbackun- gen, staubend	

	D = 3	<b>v</b>	1	T	T
	Bei- spiel	Lagerzeit in Tagen	Additiv	Ausflußtest	Bemerkungen
5			2% R972 <sup>5</sup> + 2% Benzoe- säure	>5x klopfen	stark verbacken
			2% R972 + 2% Na-Ben- zoesäure	>5x klopfen	stark verbacken
10			2% R972 + 2% K-Sor- bat	>5x klopfen	stark verbacken
	13	7 d	4% R972	4x klopfen	verbacken
			2% R972 + 1% FK500LS	1x klopfen	keine Knollen
15			2% R972 + 2% FK500LS	1x klopfen	staubt, keine Knollen
			2% R972 + 2% Zeolith <sup>6</sup>	5x klopfen	stark verbacken
20			2% R972 + 2% Sorbit	>5x klopfen	stark verbacken
20			1 Gew% Aerosil200	3x klopfen	verbacken
			2 Gew% Aerosil200	2x klopfen	leicht verbacken
25			3 Gew% Aerosil200	1x klopfen	leicht verbacken
			4 Gew% Aerosil200	3x klopfen	nicht verbacken, staubend
			5 Gew% Aerosil200	3x klopfen	nicht verbacken, staubend
30	14	7	2 Gew% Maismehl	>5x klopfen	stark verbacken
			5 Gew% Maismehl	>5x klopfen	stark verbacken
35		2 Gew% D17	1x klopfen	leicht verbacken	
		2 Gew% D17	1x klopfen	nicht verbacken, staubend	
40	•		1 Gew% Aerosi1200 + 2% R972	lx klopfen	nicht verbacken
			2 Gew% Aerosi1200 + 2% R972	1x klopfen	leicht verbacken, staubend

 $<sup>^{1}</sup>$ ,  $^{2}$ ,  $^{3}$ ,  $^{4}$ ,  $^{5}$  verschiedene Kieselsäuren der Fa. Degussa

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Zeolith der Fa. Degussa

D. Ansäuerung von Nahrungsmitteln

Beispiel 15

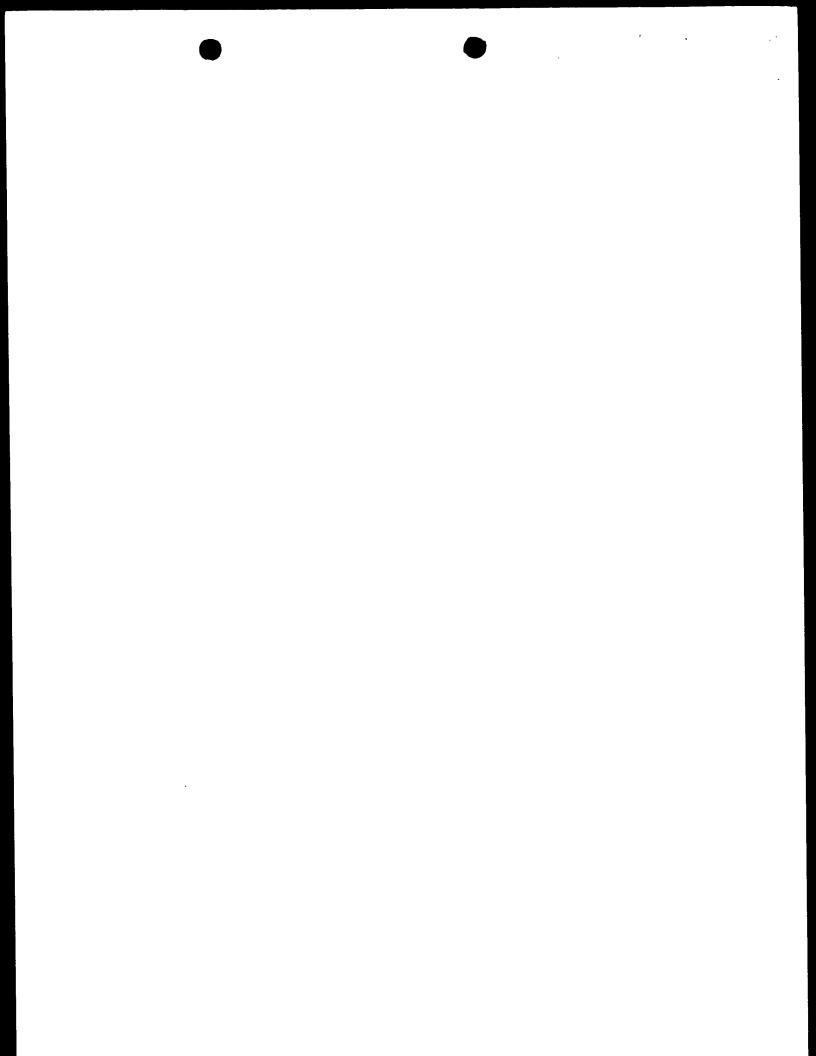
Ein "Ferkelprestarterfutter" wurde mit je 10 kg/to bzw. 20 kg/t eines getränkten Salzes (NaFormiat/15 Gew.-% Ameisensäure) behandelt. Der pH-Wert des Futters sank von 6,4 auf 5,5 bzw. 5,1.

#### Patentansprüche

- Getränkte Salze enthaltend mindestens ein Salz einer oder
   mehrerer organischer Carbonsäuren, das mit 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens einer flüssigen Carbonsäure bezogen auf das Carbonsäuresalz getränkt wurde.
- 2. Getränkte Salze nach Anspruch 1, enthaltend mindestens ein Salz einer  $C_1$ - $C_8$ -Mono- oder Di-Carbonsäuren, die mit mindestens einer  $C_1$ - $C_8$ -Mono- oder Di-Carbonsäuren getränkt wurde.
- Getränkte Salze nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend mindestens ein Salz einer Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, das mit mindestens einer Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure getränkt wurde.
- Getränkte Salze nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Car bonsäure in den Carbonsäuresalzen und die zur Tränkung der Salze verwendete Carbonsäure identisch ist.
- Getränkte Salze nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die getränkten Salze mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer Carbonsäuren ausgewählt aus der Gruppe der Ammonium-, Kalium-, Natrium-, Lithium-, Magnesium-oder Calciumsalze enthalten.
- 6. Konservierungsstoffe enthaltend ein getränktes Salz gemäß30 Anspruch 1.
  - 7. Konservierungsstoffe nach Anspruch 6, enthaltend zusätzlich einen Trägerstoff und/oder Formulierungshilfsstoffe.
- 35 8. Konservierungsstoffen nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einem bei 20 °C wasserlöslichen oder wasserquellbaren Abdeckmittel überzogen sind.
- Konservierungsstoffe nach den Ansprüchen 6 bis 8, dadurch
   gekennzeichnet, daß als Abdeckmittel wasserlösliche Polymere, organische Säuren, deren Salze oder niedrig schmelzende anorganische Salze verwendet werden.

15

- Konservierungsstoffe nach den Ansprüchen 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Abdeckmittel Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidone oder organische Säuren und deren Salze von C3 bis C14, vorzugsweise C3 bis C6, insbesondere Zitronensäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Benzoesäure, Sorbinsäure und deren Salze oder Aminosäuren und deren Salze, verwendet werden.
- Konservierungsstoffe nach den Ansprüchen 6 bis 10, dadurch
   gekennzeichnet, daß zusätzlich oder anstelle des Abdeckmittel ein Puderungsmittel auf der Oberfläche aufgebracht wird.
  - 12. Verfahren zur Herstellung von getränkten Salzen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein Salz einer Carbonsäure oder eines Carbonsäuregemisches mit mindestens einer flüssigen Carbonsäure bis zu einer Konzentration von 30 Gew.-% bezogen auf das Carbonsäuresalz tränkt.
- 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß
  20 mindestens eine Carbonsäure in einem Mischer vorgelegt wird und mindestens ein Salz einer Carbonsäure oder eines Carbonsäuregemisches zu dosiert wird.
- 14. Verfahren zur Herstellung von Konservierungsstoffen gemäß
  25 Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man getränkte Salze gemäß Anspruch 1 mit einem oder mehreren Trägerstoffen und/oder Formulierungshilfsstoffen mischt und unter oder ohne Zugabe mindestens eines Bindemitttels agglomeriert.
- 30 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konservierungsstoffe mit einem bei 20°C wasserlöslichen oder wasserquellbaren Abdeckmittel überzieht und/oder gewünschtenfalls die Rieselfähigkeit der Konservierungsstoffe durch Abpudern mit einem feindispersen Pudermittel sichergestellt.
- 16. Verwendung der getränkten Salze gemäß Anspruch 1 oder der Konservierungsstoffe gemäß Anspruch 6 zur Säurebehandlung, zur Konservierung von Lebens- und Futtermitteln, zur Anwendung in Silagen oder zur Lederbehandlung.





enal Application No

PCT/EP 98/05469 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A23K3/03 A23L3/3508 A23B4/12 A23B4/023

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

 $\begin{array}{ll} \mbox{Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)} \\ \mbox{IPC } 6 & \mbox{A23K} & \mbox{A23L} & \mbox{A23B} \end{array}$ 

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUM	C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
A	EP 0 219 997 A (BP CHEM INT LTD) 29 April 1987 see abstract see page 2, line 20 - line 22 see claim 5	1,6,16			
A	FR 2 368 228 A (LONZA AG) 19 May 1978 see page 1, line 13 - page 2, line 13 see claims	1-16			
Α	WO 96 35337 A (NORSK HYDRO AS ;HJOERNEVIK LEIF (NO); JOHNSEN FREDDY (NO); PLOENES) 14 November 1996 see abstract see page 5, line 5 - page 6, line 25 	1-7,16			

X Further documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in annex.
<ul> <li>Special categories of cited documents:</li> <li>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</li> <li>"E" earlier document but published on or after the international filling date</li> <li>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</li> <li>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</li> <li>"P" document published prior to the international filling date but later than the pnority date claimed</li> </ul>	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
7 January 1999	02/02/1999
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Authorized officer  Boddaert, P
Fax: (+31-70) 340-3016	boddaci v, i



Inte onal Application No PCT/EP 98/05469

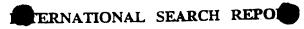
Category °	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
. 3 - 1	appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Ą	US 5 547 987 A (BLAND BOBBY J ET AL) 20 August 1996 see abstract see claims	1-16
<b>,</b>	US 4 199 606 A (BLAND BOBBY J) 22 April 1980 see abstract see column 1, line 54 - column 2, line 7	1-16
<b>A</b>	EP 0 590 856 A (BP CHEM INT LTD) 6 April 1994 cited in the application	
Ą	EP 0 608 975 A (BP CHEM INT LTD)  3 August 1994  cited in the application	
,		

### INTERNATIONA SEARCH REPORT

information on patent family members

Intr onal Application No PCT/EP 98/05469

Patent docu		Publication		atent family	98/05469 Publication
cited in search	report	date		member(s)	date
EP 02199	97 A	29-04-1987	AU CA GR IE JP JP JP US	582016 B 6361486 A 1289408 A 3000535 T 58895 B 1966134 C 6097950 B 62126938 A 4824686 A	09-03-1989 16-04-1987 24-09-1991 31-07-1991 01-12-1993 25-08-1995 07-12-1994 09-06-1987 25-04-1989
FR 23682	28 A	19-05-1978	CH AT DE AT	613607 A 351347 B 2624889 A 423676 A	15-10-1979 25-07-1979 03-03-1977 15-12-1978
WO 96353	37 A	14-11-1996	NO AU BG CA CZ DE EP ES LT PL SK	951883 A 5781696 A 102089 A 2220672 A 9703506 A 825818 T 0825818 A 2114515 T 97176 A,B 323476 A 150497 A	13-11-1996 29-11-1996 31-07-1998 14-11-1996 18-03-1998 25-06-1998 04-03-1998 01-06-1998 25-03-1998 30-03-1998
US 55479	87 A	20-08-1996	NONE		
US 41996	06 A	22-04-1980	AR AU AU BR CA DE FR GB JP JP NL BE ZA	221220 A 518230 B 3852678 A 7805103 A 1131064 A 2833727 A 2403749 A 2005525 A,B 1118853 C 54064651 A 57008713 B 7808377 A,B, 869530 A 7805383 A	15-01-1981 17-09-1981 07-02-1980 02-05-1979 07-09-1982 05-04-1979 20-04-1979 25-04-1979 28-10-1982 24-05-1979 17-02-1982 26-03-1979 01-12-1978 26-09-1979
EP 05908	56 A	06-04-1994	CA DE DE DK ES JP US	2107163 A 69305714 D 69305714 T 590856 T 2093934 T 6192166 A 5380939 A	31-03-1994 05-12-1996 20-03-1997 24-03-1997 01-01-1997 12-07-1994 10-01-1995
EP 06089	75 A	03-08-1994	DE DE DK ES GR JP	69401967 D 69401967 T 608975 T 2098865 T 3022802 T 6234697 A	17-04-1997 26-06-1997 21-04-1997 01-05-1997 30-06-1997 23-08-1994



information on patent family members

Intr Ional Application No PCT/EP 98/05469

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	,
 EP 0608975 A		US 5371287 A	06-12-1994	
				1
				:

### 'INTERNATIONALER RECERCHENBERICHT

onales Aktenzeichen PCT/EP 98/05469

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 A23K3/03 A23L3/3508 A23B4/12 A23B4/023

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 A23K A23L A23B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 219 997 A (BP CHEM INT LTD) 29. April 1987 siehe Zusammenfassung siehe Seite 2, Zeile 20 - Zeile 22 siehe Anspruch 5	1,6,16
Α	FR 2 368 228 A (LONZA AG) 19. Mai 1978 siehe Seite 1, Zeile 13 - Seite 2, Zeile 13 siehe Ansprüche	1-16
A	WO 96 35337 A (NORSK HYDRO AS ;HJOERNEVIK LEIF (NO); JOHNSEN FREDDY (NO); PLOENES) 14. November 1996 siehe Zusammenfassung siehe Seite 5, Zeile 5 - Seite 6, Zeile 25	1-7,16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	oder dem Priontätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erlindung zugrundelliegenden Prinzips oder der ihr zugrundelliegenden
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder in nach dem internationalen Anmeldedatum veroffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erlindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erlinderischer T\u00e4tigkeit beruhend betrachtet werden
anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem intemationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Täligkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. Januar 1999	02/02/1999 .
Name und Postanschnft der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmachtigter Bediensteter
NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Boddaert, P

# INTERNATIO LER RECHERCHENBERICHT



Intr fonales Aktenzeichen PCT/EP 98/05469

Kategorie°	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	<del></del>	
.ategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden	Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 547 987 A (BLAND BOBBY J ET AL) 20. August 1996 siehe Zusammenfassung siehe Ansprüche		1-16
A	US 4 199 606 A (BLAND BOBBY J) 22. April 1980 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 1, Zeile 54 - Spalte 2, Zeile 7		1-16
A	EP 0 590 856 A (BP CHEM INT LTD) 6. April 1994 in der Anmeldung erwähnt		
Α	EP 0 608 975 A (BP CHEM INT LTD) 3. August 1994 in der Anmeldung erwähnt		

1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichu. Jun, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte nales Aktenzeichen PCT/EP 98/05469

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung		
EP	0219997	Α	29-04-1987	AU CA GR IE JP JP JP US	582016 B 6361486 A 1289408 A 3000535 T 58895 B 1966134 C 6097950 B 62126938 A 4824686 A	09-03-1989 16-04-1987 24-09-1991 31-07-1991 01-12-1993 25-08-1995 07-12-1994 09-06-1987 25-04-1989	
FR	2368228	Α	19-05-1978	CH AT DE AT	613607 A 351347 B 2624889 A 423676 A	15-10-1979 25-07-1979 03-03-1977 15-12-1978	
WO	9635337	А	14-11-1996	NO AU BG CA CZ DE EP ES LT PL SK	951883 A 5781696 A 102089 A 2220672 A 9703506 A 825818 T 0825818 A 2114515 T 97176 A,B 323476 A 150497 A	13-11-1996 29-11-1996 31-07-1998 14-11-1996 18-03-1998 25-06-1998 04-03-1998 01-06-1998 25-03-1998 30-03-1998 08-04-1998	
US	5547987	Α	20-08-1996	KEIN	VE		
US	4199606	Α	22-04-1980	AR AU BR CA DE FR GB JP JP JP NL BE ZA	221220 A 518230 B 3852678 A 7805103 A 1131064 A 2833727 A 2403749 A 2005525 A,B 1118853 C 54064651 A 57008713 B 7808377 A,B, 869530 A 7805383 A	15-01-1981 17-09-1981 07-02-1980 02-05-1979 07-09-1982 05-04-1979 20-04-1979 25-04-1979 28-10-1982 24-05-1979 17-02-1982 26-03-1979 01-12-1978 26-09-1979	
EP	0590856	A	06-04-1994	CA DE DE DK ES JP US	2107163 A 69305714 D 69305714 T 590856 T 2093934 T 6192166 A 5380939 A	31-03-1994 05-12-1996 20-03-1997 24-03-1997 01-01-1997 12-07-1994 10-01-1995	
EP	0608975	A	03-08-1994	DE DE DK ES GR JP	69401967 D 69401967 T 608975 T 2098865 T 3022802 T 6234697 A	17-04-1997 26-06-1997 21-04-1997 01-05-1997 30-06-1997 23-08-1994	

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlicht. 🗦 zn., die zur selben Patentfamilie gehören

Inte Inales Aktenzeichen PCT/EP 98/05469

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Datum der Veröffentlichung US 5371287 A US 5371287 A 06-12-1994

### VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM **GEBIET DES PATENTWESENS**

# **PCT**

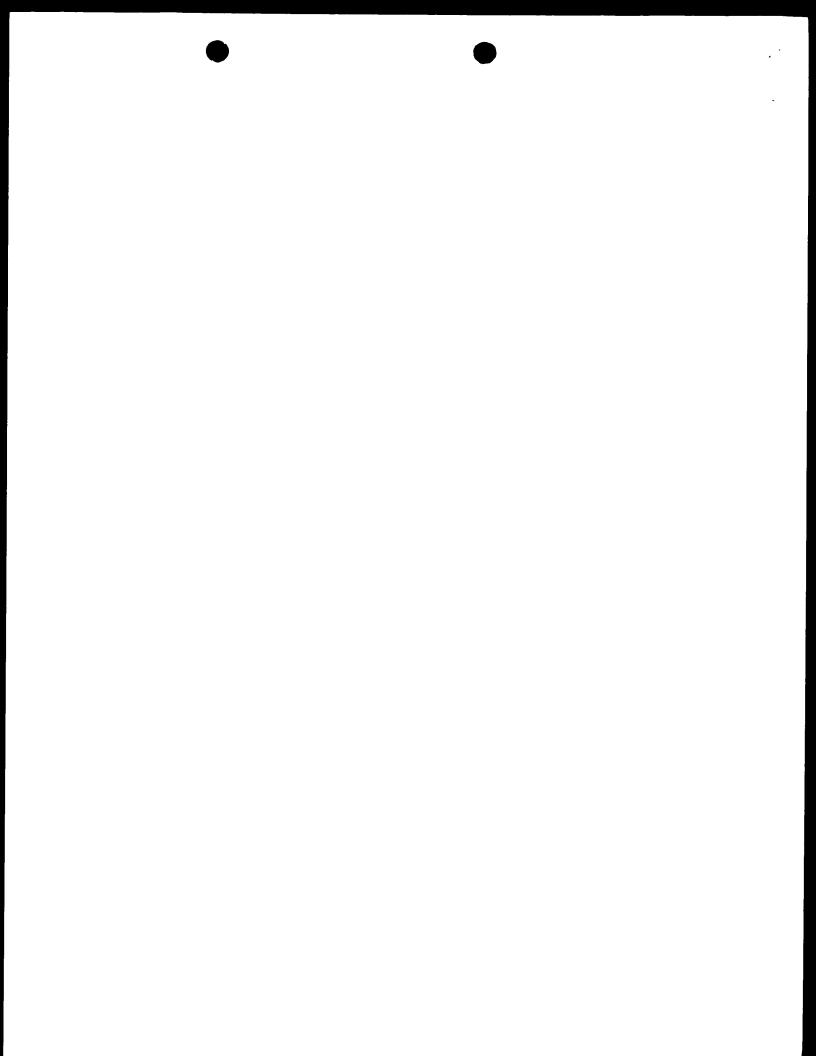
# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeiche	n des	Anmeiders oder Anwalts		siehe Mittei	lung über die Übersendung d	es internationalen					
0050/048	320		WEITERES VORGEHEN	vorläufigen	Prüfungsbericht (Formblatt P	CT/IPEA/416)					
Internationales Aktenzeichen			Internationales Anmeldedatum(7	ag/Monat/Jahr)	) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)						
PCT/EP9	8/054	169	28/08/1998		08/09/1997						
Internationa A23K3/03		entklassification (IPK) oder	nationale Klassifikation und IPK								
Anmelder											
BASF AK	TIEN	IGESELLSCHAFT et a	al.								
1. Diese Behör	inte	nationale vorläufige Prü stellt und wird dem Anm	fungsbericht wurde von der m elder gemäß Artikel 36 überm	t der internati ttelt.	onale vorläufigen Prüfung	beauftragte					
2. Diese	r BEF	RICHT umfaßt insgesam	t 5 Blätter einschließlich diese	s Deckblatts.							
uı B	Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zur Tout).  Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.										
1	×	cht enthält Angaben zu Grundlage des Bericht									
11		Priorität  Keine Erstellung eines	Gutachtens über Neuheit, erfi	nderische Tät	iakeit und gewerbliche An	wendbarkeit					
IV					ŭ <u> </u>						
v	Tätigkeit und der										
į vi		Bestimmte angeführte	<del>-</del>								
VII	$\boxtimes$		internationalen Anmeldung								
VIII		Bestimmte Bemerkung	en zur internationalen Anmelo	ung							
Datum der	Einrei	chung des Antrags	Datu	n der Fertigstell	ung dieses Berichts						
13/02/19	99			11 5. 06.99							
4	auftra	nschrift der mit der internati gten Behörde:	onalen vorläufigen Bevo	llmächtigter Bed	liensteter	G. C. S. W. C. Adam					
9)	D-8	opäisches Patentamt 0298 München (+49-89) 2399-0: Tx: 5236!	Kraj	ewski, D		348 C 20 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1					
		(+49-09) 2333 0 TX: 02300			•	2014- 3736					

Tel. Nr. (+49-89) 2399

Fax: (+49-89) 2399-4465



### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER **PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/05469

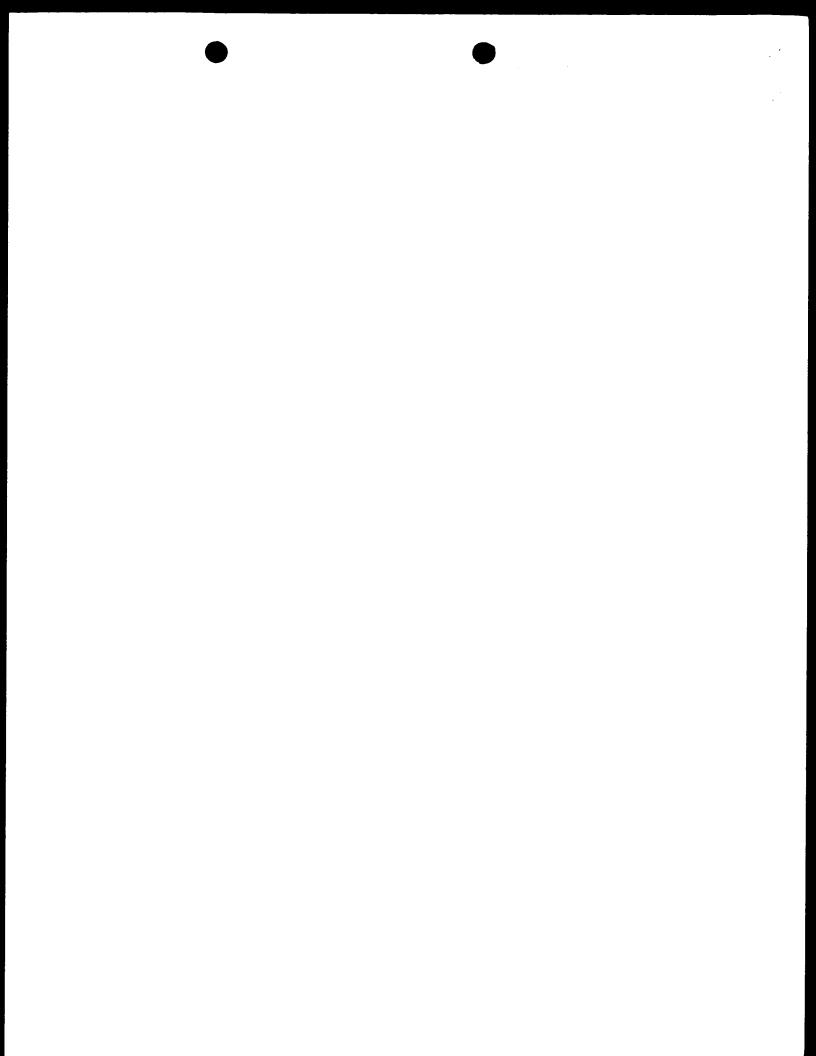
I.	Gru	ndla	ae de	s Be	erichts
----	-----	------	-------	------	---------

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach

	Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.):										
	Beschreibung, Seiten:										
	1-15 ursprüngliche			e Fassung							
	Pate	entansprüche, Nr.	:								
	1-16 ursprünglich		ursprüngliche	Fassu	ıng						
2.	2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:										
		Beschreibung,	Seiten:								
		Ansprüche,	Nr.:								
		Zeichnungen,	Blatt:								
	Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):  Etwaige zusätzliche Bemerkungen:										
	gev	gründete Feststell verblichen Anwen	lung nach Arti dbarkeit; Unto	ikel 35 erlage	(2) hinsichtl n und Erklär	ich der N ungen zu	euheit, d ur Stütze	der erfind Ing diese	derische er Fests	en Tätigl stellung	keit und der
1.	Fes	ststellung									
	Neu	uheit (N)		Ja: Nein:	Ansprüche Ansprüche	1 - 16					
	Erfi	nderische Tätigkeit	t (ET)	Ja: Nein:	Ansprüche Ansprüche	1 - 16					
	Gev	werbliche Anwendt	oarkeit (GA)	Ja: Nein:	Ansprüche Ansprüche	1 - 16					

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt



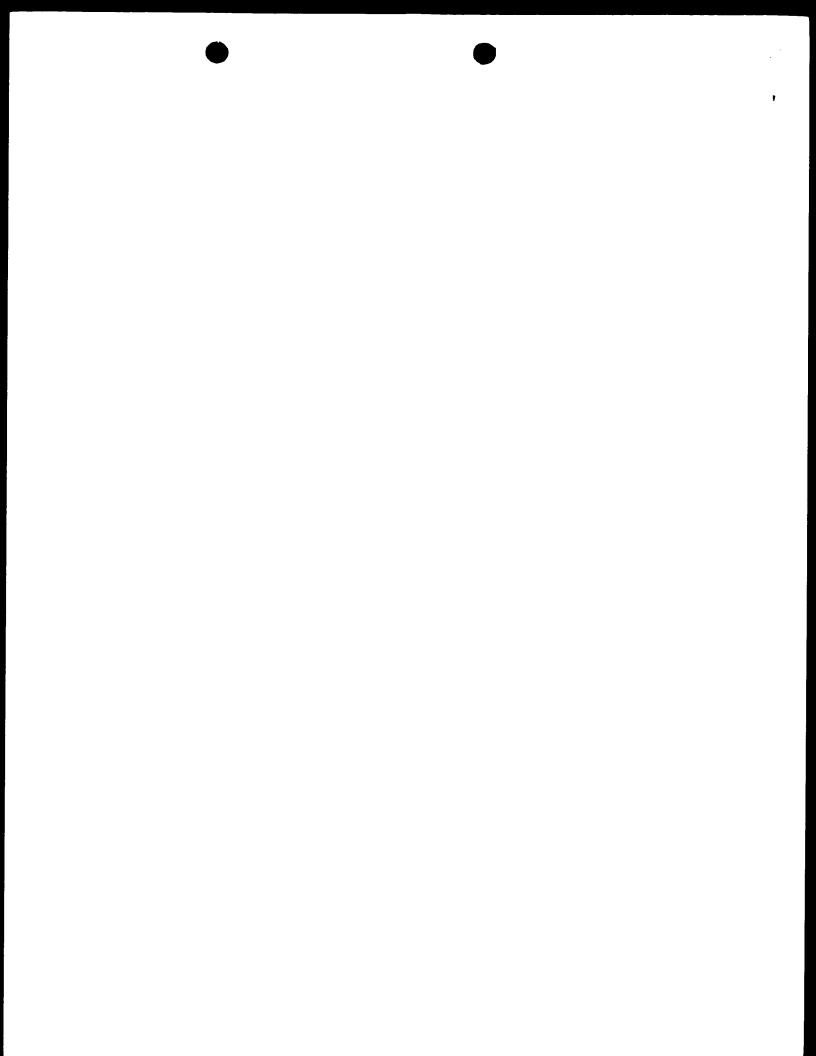
# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/05469

### VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

siehe Beiblatt



## INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT

#### Ad V.:

#### 1. Neuheit

Der Gegenstand der Ansprüche 1 - 16 erfüllt die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT.

WO 96/35337 beschreibt u. a. Doppelsalze bestehend aus Kalium-, Natrium-, oder Ammoniumformiat und Ameisensäure in äquimolarem Verhältnis. Der Anteil der Säure ist somit gleich oder höher als 50% (siehe Ansprüche, Tabelle 1a). Die Salze werden als Futtermittelzusätze verwendet.

US-A-5 547 987 beschreibt Mischungen bestehend aus Mischungen von Buttersäure und Propionsäure worin 75-100mol% der Säuren als Ammoniumsalze vorliegen (Spalte 2, Zeilen 30 - 48). Es wird explizit eine wäßrige Mischung beschrieben sowie die Mischung enthaltend einen Trägerstoff (Ansprüche 7 - 10).

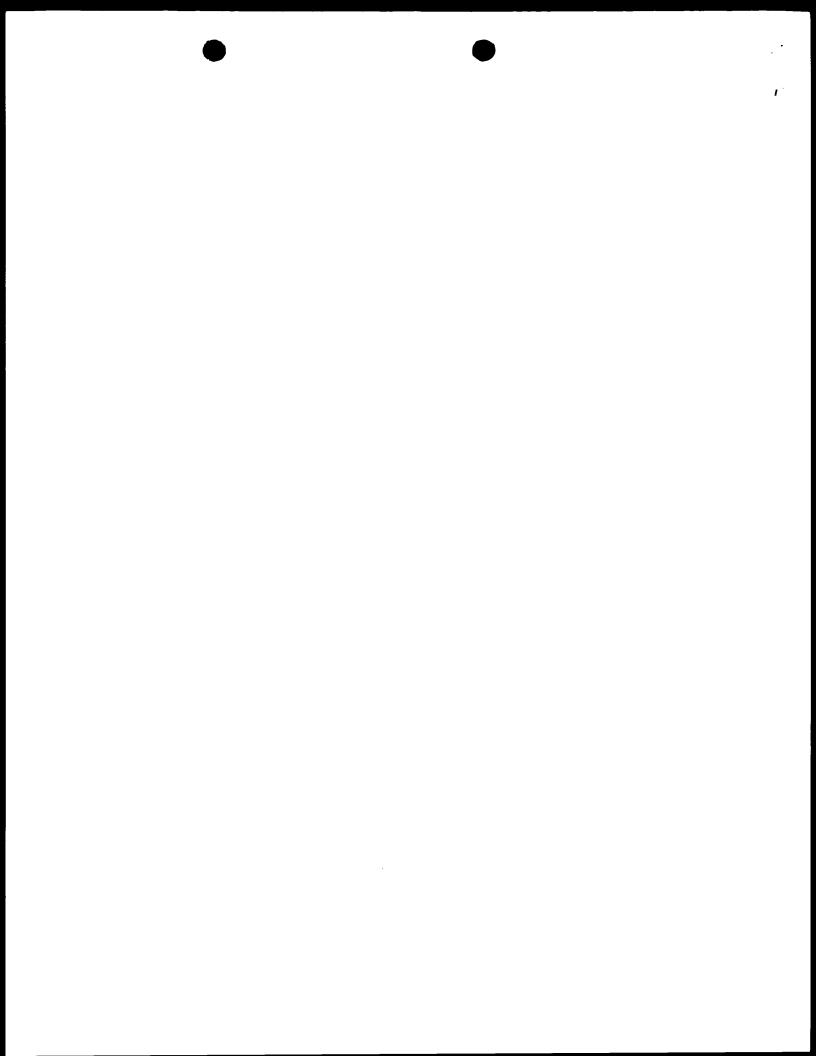
EP-A-0 590 856 und EP-A-0 608 975 (in der Beschreibung zitiert) offenbaren Mischungen von festen Carbonsäuresalzen und festen Carbonsäuren.

Die erfindungsgemäßen Salze gemäß Anspruch 1 sind im Stand der Technik nicht offenbart. Durch das Tränken dringt die Säure in den Salzkristall ein (Seite 4, Z. 24 - 37). Dieser Kristall ist von den normalen Carbonsäuresalzen durch Röntgenstrukturanalyse unterscheidbar (Seite 4, Z. 15 - 17), . Der Konservierungsstoff gemäß Anspruch 6, die Verfahren zur Herstellung und die Verwendung sowie die Gegenstände der abhängigen Ansprüche sind somit ebenfalls neu.

#### 2. Erfinderische Tätigkeit

Der Gegenstand der Ansprüche 1 - 16 erfüllt die Erfordernisse des Artikels 33(3) PCT.

Die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe, das erfindungsgemäße getränkte Salz, zur der Bereitstellung eines neuen festen Mittels bestehend aus einem Carbonsäuresalz und einer flüssigen Carbonsäure für die Behandlung von Futterund Lebensmitteln, ergibt sich für den Fachmann nicht in naheliegender Weise aus dem Stand der Technik. Der Gegenstand des Anspruchs 1, sowie die Herstellung und Verwendung des erfindungsgemäßen Salzes wie auch die

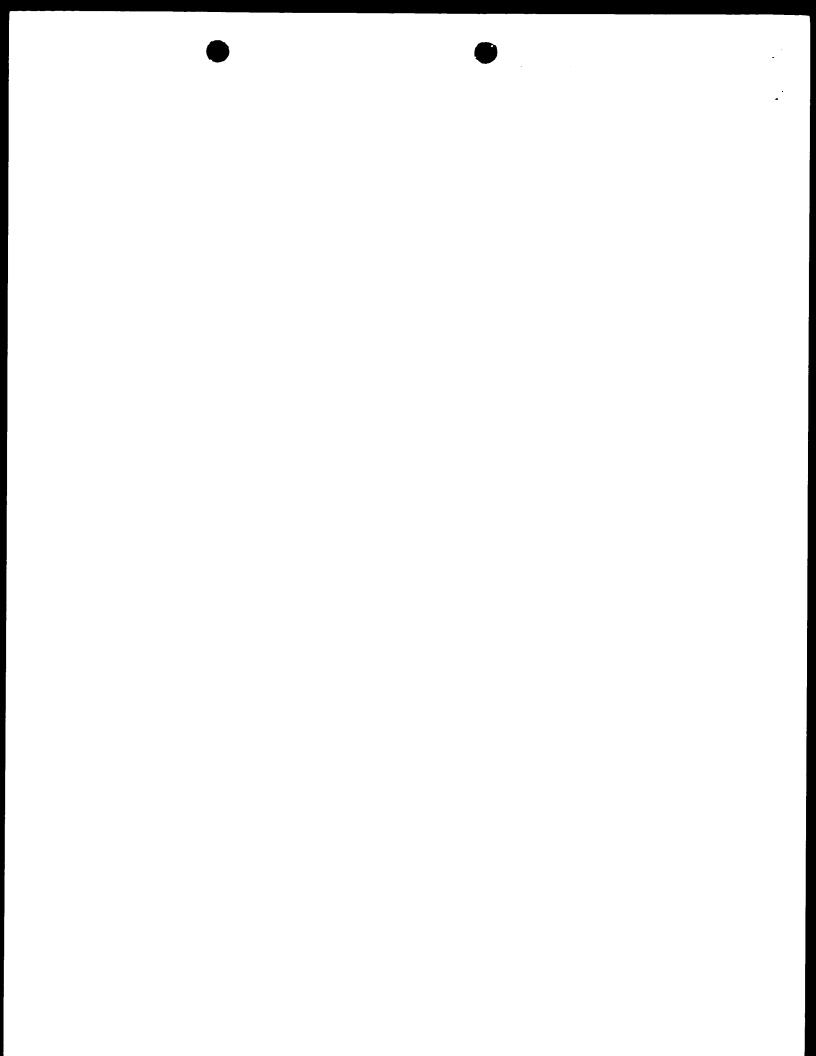


Gegenstände der abhängigen Ansprüche beruhen deshalb auf einer erfinderischen Tätigkeit.

Industrielle Anwendbarkeit
 Der Gegenstand der Ansprüche 1 - 16 erfüllt die Erfordernisse des Artikels 33(4)
 PCT.

#### Ad VII.:

 Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in dem Dokument WO 96/35337 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch dieses Dokument angegeben.



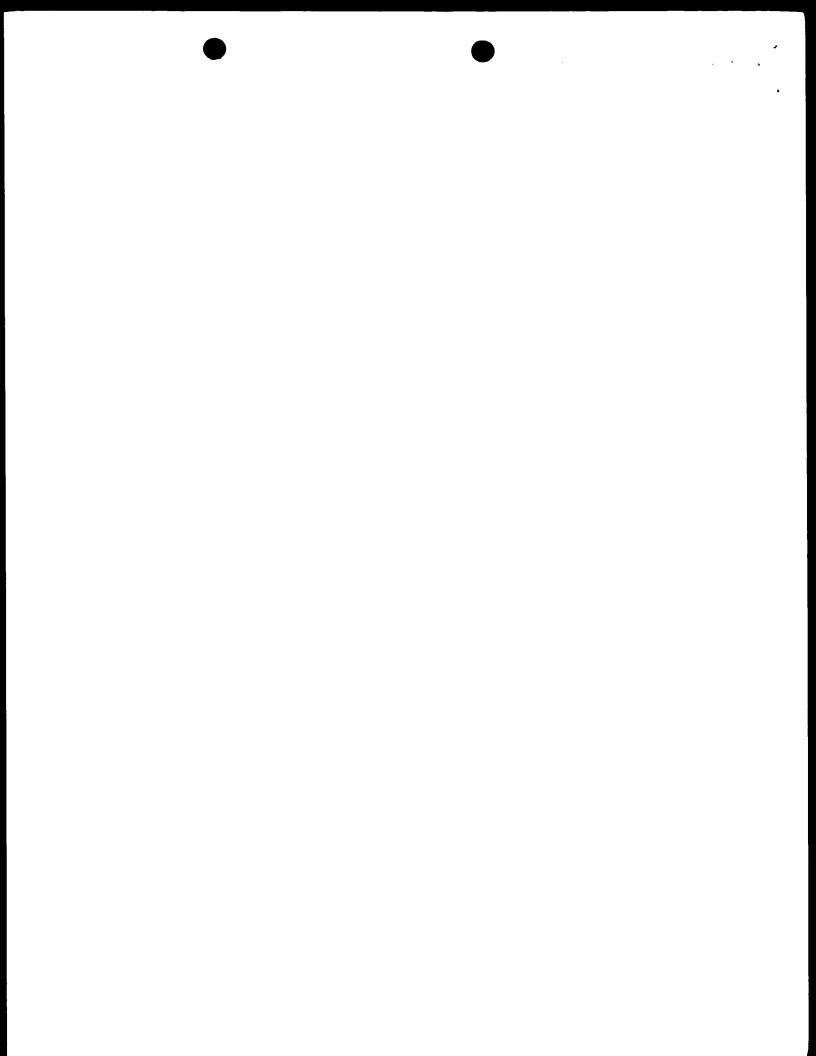
# VERTRAG ÜBERGE INTERNATIONALE ZUSAMMERRBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## **PCT**

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts		siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit				
0050/048320	VORGEHEN zutreffend, nachstel					
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)				
PCT/EP 98/05469	28/08/1998	08/09/1997				
Anmelder						
BASF AKTIENGESELLSCHAFT et	al.					
Dieser internationale Recherchenbericht wurd	le von der Internationalen Recherchenbehörd	e erstellt und wird dem Anmelder gemäß				
Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Inti	ernationalen Buro übermittelt.					
Dieser internationale Recherchenbericht umfa	aßt insgesamt 3 Blätter.					
	ne Kopie der in diesem Bericht genannten Un	iterlagen zum Stand der Technik bei.				
Bestimmte Annualista to the testing of		5.110				
1. Bestimmte Ansprüche haben sic	ch als nichtrecherchierbar erwiesen (siehe	Feld 1).				
2. Mangelnde Einheitlichkeit der Er	rfindung(siehe Feld II).					
	<b>3</b> (2000)					
3. In der internationalen Anmeldung is	st ein Protokoll einer Nucleotid- und/oder /	Aminosäureseguenz offenbart: die internationale				
3. In der internationalen Anmeldung ist <b>ein Protokoll einer Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz</b> offenbart; die internationale Recherche wurde auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt.						
	sammen mit der internationalen Anmeldung e					
das vom Anmelder getrennt von der internationalen Anmeldung vorgelegt wurde.  dem jedoch keine Erklärung beigefügt war, daß der Inhalt des Protokolls nicht über den						
		meldung in der eingereichten Fassung hinausgeht.				
das vo	on der Internationalen Recherchenbehörde in	die ordnungsgemäße Form übertragen wurde.				
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindu	ung					
X wird de	er vom Anmelder eingereichte Wortlaut geneh	migt.				
wurde	der Wortlaut von der Behörde wie folgt festge	setzt.				
E. Uingightligh das Zugammanfaggun						
5. Hinsichtlich der <b>Zusammenfassung</b> χ wird de	er vom Anmelder eingereichte Wortlaut geneh	miat				
	der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der Feld III					
festges	setzt. Der Anmelder kann der Internationalen F	Recherchenbehörde innerhalb eines Monats nach Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.				
J	g	2.5. The second control of the second contro				
6. Folgende Abbildung der <b>Zeichnungen</b> ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen:						
	m Anmelder vorgeschlagen er Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschla	keine der Abb.				
	ese Abbildung die Erfindung besser kennzeich					



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation Aktenzeichen PCT/EP 98/05469

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 A23K3/03 A23L3/3508

A23B4/12

A23B4/023

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )

X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu

A23K A23L A23B IPK 6

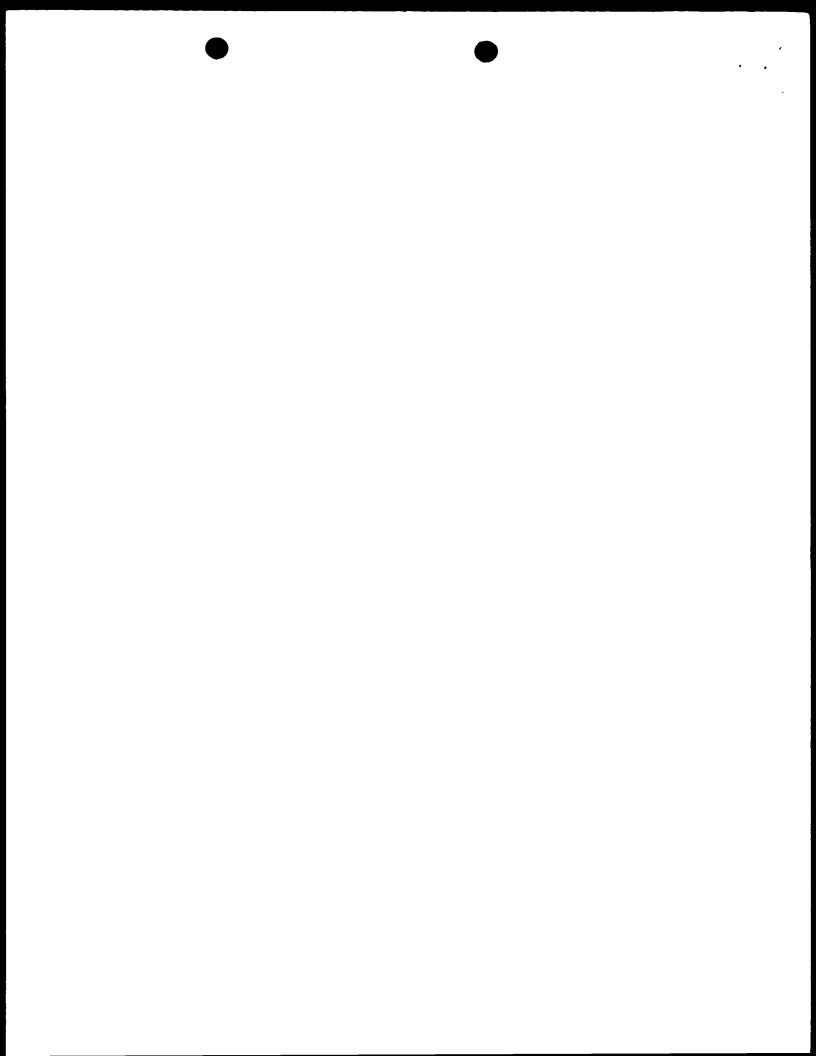
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

r ategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 219 997 A (BP CHEM INT LTD) 29. April 1987 siehe Zusammenfassung siehe Seite 2, Zeile 20 - Zeile 22 siehe Anspruch 5	1,6,16
A	FR 2 368 228 A (LONZA AG) 19. Mai 1978 siehe Seite 1, Zeile 13 - Seite 2, Zeile 13 siehe Ansprüche	1-16
A	WO 96 35337 A (NORSK HYDRO AS ;HJOERNEVIK LEIF (NO); JOHNSEN FREDDY (NO); PLOENES) 14. November 1996 siehe Zusammenfassung siehe Seite 5, Zeile 5 - Seite 6, Zeile 25	1-7,16

entnehmen	<u> </u>			
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"T" Spatere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erlindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegendei Theorie angegeben ist XIV Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindu			
E" alteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist				
L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	kann allein aufgrund dieser Veroffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit berühend betrachtet werden			
anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  'D' Veröffentlichung, die sich auf eine mundliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beansprüchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist			
Catum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts			
7. Januar 1999	02/02/1999			
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehorde Europäisches Patentamt. P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Bevollmachtigter Bediensteter			
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Boddaert, P			

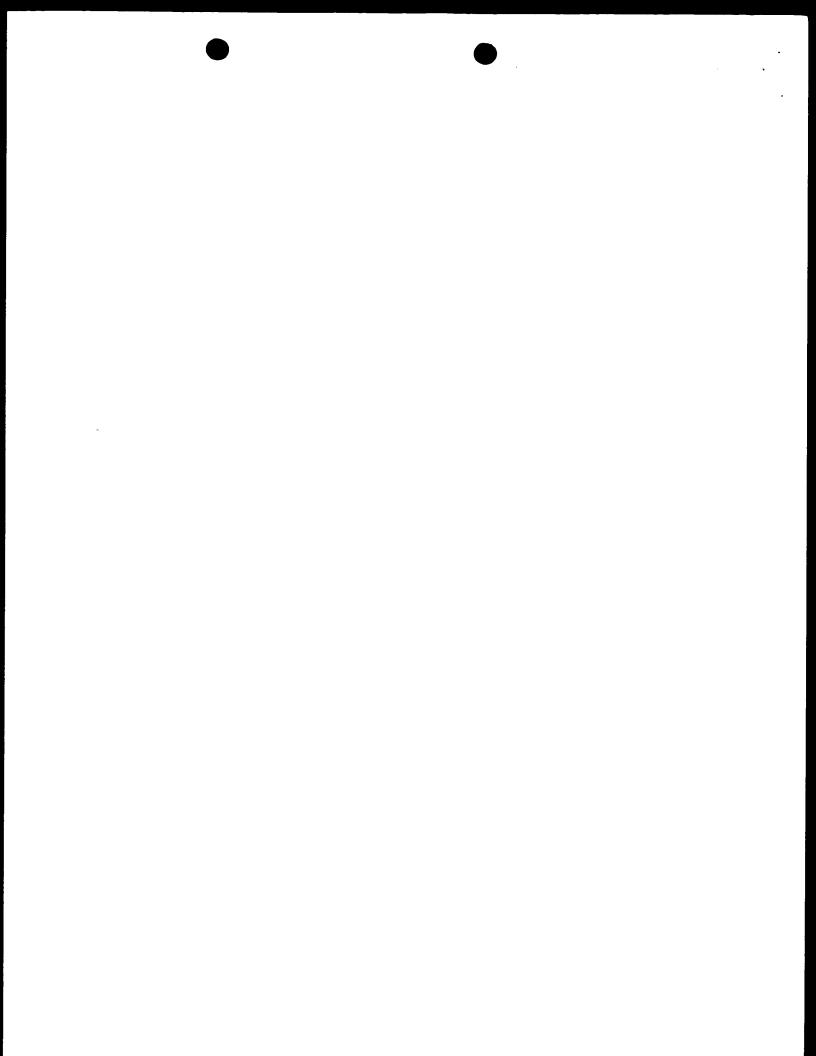
X Siehe Anhang Patentfamilie



### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation Aktenzeichen
PCT/EP 98/05469

	EP 98/05469
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teil-	e Betr Anspruch Nr
US 5 547 987 A (BLAND BOBBY J ET AL) 20. August 1996 siehe Zusammenfassung siehe Ansprüche	1-16
US 4 199 606 A (BLAND BOBBY J) 22. April 1980 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 1, Zeile 54 - Spalte 2, Zeile 7	1-16
EP 0 590 856 A (BP CHEM INT LTD) 6. April 1994 in der Anmeldung erwähnt	
EP 0 608 975 A (BP CHEM INT LTD) 3. August 1994 in der Anmeldung erwähnt	
	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile US 5 547 987 A (BLAND BOBBY J ET AL) 20. August 1996 siehe Zusammenfassung siehe Ansprüche  US 4 199 606 A (BLAND BOBBY J) 22. April 1980 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 1, Zeile 54 - Spalte 2, Zeile 7  EP 0 590 856 A (BP CHEM INT LTD) 6. April 1994 in der Anmeldung erwähnt  EP 0 608 975 A (BP CHEM INT LTD) 3. August 1994

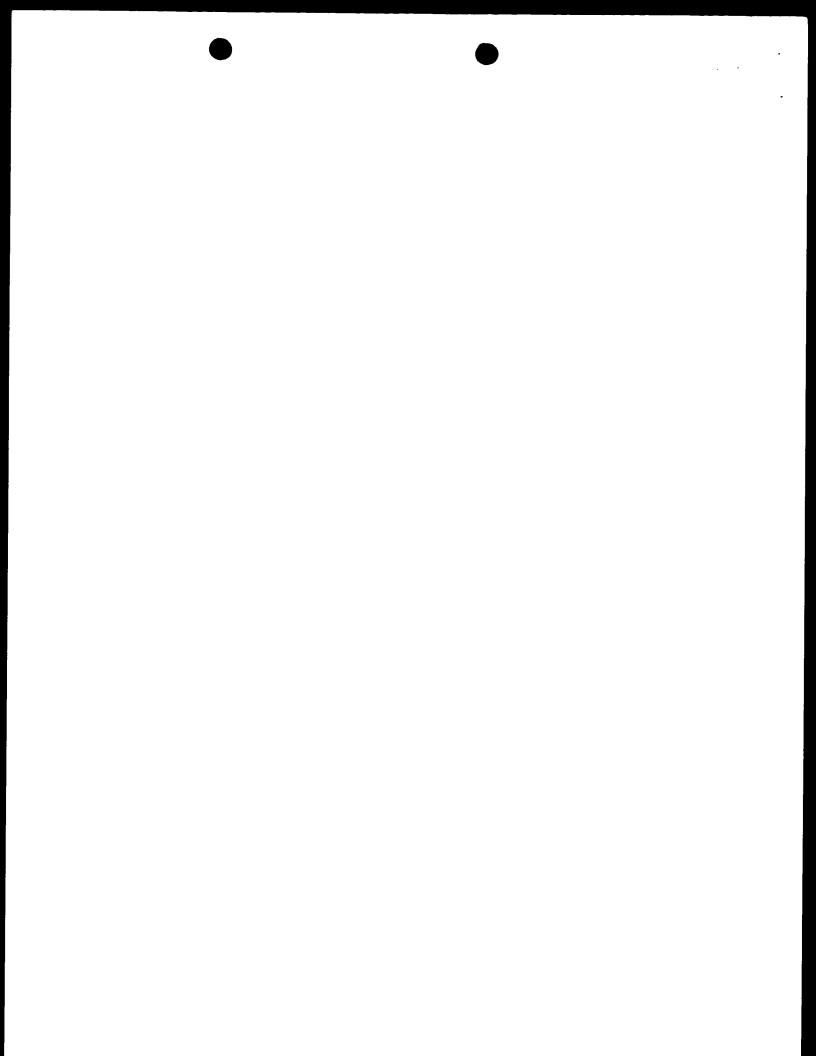


## INTERNATIONALER RECHESCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selber Patentfamilie gehören

Internationa ktenzeichen
PCT/EP 98/05469

	echerchenberici		Datum der Veröffentlichung		litglied(er) der	Datum der
	0219997	A A	Veröffentlichung 29-04-1987	AU AU CA GR IE JP JP JP	582016 B 6361486 A 1289408 A 3000535 T 58895 B 1966134 C 6097950 B 62126938 A 4824686 A	09-03-1989 16-04-1987 24-09-1991 31-07-1991 01-12-1993 25-08-1995 07-12-1994 09-06-1987 25-04-1989
FR	2368228	Α	19-05-1978	CH AT DE AT	613607 A 351347 B 2624889 A 423676 A	15-10-1979 25-07-1979 03-03-1977 15-12-1978
WO	9635337	A	14-11-1996	NO AU BG CA CZ DE EP ES LT PL SK	951883 A 5781696 A 102089 A 2220672 A 9703506 A 825818 T 0825818 A 2114515 T 97176 A.B 323476 A 150497 A	13-11-1996 29-11-1996 31-07-1998 14-11-1996 18-03-1998 25-06-1998 04-03-1998 01-06-1998 25-03-1998 30-03-1998 08-04-1998
US	5547987	Α	20-08-1996	KEIN	IE	
US	4199606	A	22-04-1980	AR AU BR CA DE FR GB JP JP NL BE ZA	221220 A 518230 B 3852678 A 7805103 A 1131064 A 2833727 A 2403749 A 2005525 A,B 1118853 C 54064651 A 57008713 B 7808377 A,B, 869530 A 7805383 A	15-01-1981 17-09-1981 07-02-1980 02-05-1979 07-09-1982 05-04-1979 20-04-1979 25-04-1979 28-10-1982 24-05-1979 17-02-1982 26-03-1979 01-12-1978 26-09-1979
EP	0590856	A	06-04-1994	CA DE DE DK ES JP US	2107163 A 69305714 D 69305714 T 590856 T 2093934 T 6192166 A 5380939 A	31-03-1994 05-12-1996 20-03-1997 24-03-1997 01-01-1997 12-07-1994 10-01-1995
EP	0608975	Α	03-08-1994	DE DE DK ES GR JP	69401967 D 69401967 T 608975 T 2098865 T 3022802 T 6234697 A	17-04-1997 26-06-1997 21-04-1997 01-05-1997 30-06-1997 23-08-1994



#### INTERNATIONALER RECHESCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selberPatentfamilie gehören

international ktenzeichen
PCT/EP 98/05469

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0608975 A	<del>                                      </del>	US 5371287 A	06-12-1994

